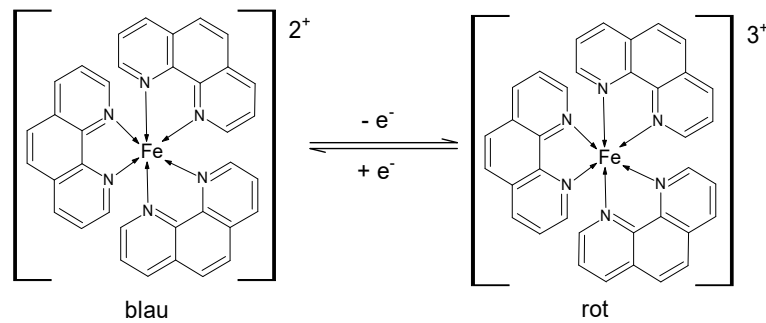


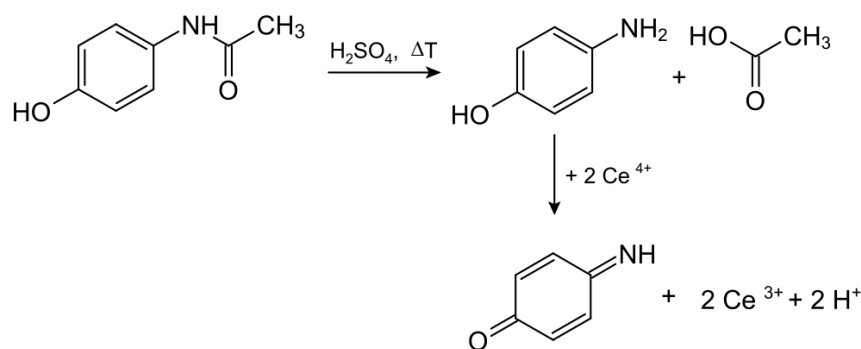
1. Zur Indikation des Äquivalenzpunktes wird in der Cerimetrie der blaue Ferroin-Komplex genutzt. Es handelt sich um einen Chelatkomplex von Eisen(II) mit 3 Phenanthrolin-Liganden. Das Standardpotential des Redoxpaares beträgt $U^\circ([\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]/[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]) = +1,06 \text{ V}$. Begründen Sie, wie das Potenzial des Analyten $U(\text{X}_{\text{ox}}/\text{X}_{\text{red}})$ liegen muss, damit es mit diesem Indikator cerimetrisch bestimmt werden kann.



2. Zur Bestimmung des Titors einer Cer(IV)-sulfat-Lösung, kann diese mit einem Überschuss an Kaliumiodid versetzt und anschließend mit einer Natriumthiosulfat-Lösung bekannten Gehalts zurück titriert.

Bei der Titration sollen ca. 20 mL Natriumthiosulfat-Lösung ($c_{\text{sol}} = 0,1 \text{ mol/L}$) verbraucht werden. Welches Volumen Cer(IV)-sulfatlösung ($c_{\text{sol}} = 0,1 \text{ mol/L}$) ist vorzulegen? Mit welcher Masse Kaliumiodid muss versetzt werden, wenn die dreifache Stoffmenge Kaliumiodid zugegeben werden soll, als stöchiometrisch notwendig ist (auf 1 Nachkommastelle runden!).

3. Der Paracetamol-Gehalt (Acetaminophen, $M = 151,16 \text{ g/mol}$) kann cerimetrisch bestimmt werden. Dazu wird die Paracetamol-Probe mit Schwefelsäure erhitzt und nach Abkühlen mit Cer(IV)-Maßlösung unter Verwendung von Ferroin als Indikator titriert. Das Reaktionsschema wird bei *wikipedia* folgendermaßen angegeben:



- a) Welcher Masse Paracetamol entspricht der Verbrauch von 1 mL Cer(IV)-Maßlösung ($c = 0,1000 \text{ mol/L}$)?
- b) 0,5 g einer pulverisierten Paracetamol-Probe werden mit Schwefelsäure gekocht und die Lösung nach Abkühlen anschließend auf ein Volumen von 200 mL gebracht. 40 mL dieser Lösung verbrauchen bei der anschließenden Titration 13,2 mL Cer(IV)-Maßlösung ($c_{\text{sol}} = 0,1 \text{ mol/L}$, $t = 0,9831$). Bestimmen Sie den Massenanteil $w(\text{Paracetamol})$

4. Cerimetrische Bestimmung von Nitrit

Die cerimetrische Bestimmung von Nitrit erfolgt in der Regel invers (Umkehrtitration) mit Ferroin als Indikator.

- a) Beschreiben Sie, was eine Invertitration ist, und welche Gründe für eine solche Art der Titration sprechen.
- b) Welchen Verbrauch an Probelösung erwartet man, wenn eine Probelösung des Gehalt $\beta(\text{NaNO}_2) = 3,2 \text{ g/L}$ besitzt und 20 mL Cer(IV)-sulfat-Lösung ($c=0,1 \text{ mol/L}$, $t = 1,020$) vorgelegt wurden.

Lösungen – ohne Gewähr

1.

Eine Redoxreaktion findet dann freiwillig statt, wenn das Potential des Oxidationsmittels (Teilgleichung der Reduktion) ein höheres Potential hat, als das Reduktionsmittel (Teilgleichung der Oxidation).



Das Oxidationsmittel soll in der Cerimetrie das Ce^{4+} sein, also muss der Analyt $X_{\text{reduziert}}$ ein kleineres Potential besitzen. $U(X_{\text{reduziert}}/X_{\text{oxidiert}})$ muss also kleiner sein, als $U^\circ = 1,28$.

Der Indikatorpaar $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]/[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]$ besitzt wird $U^\circ = 1,06 \text{ V}$. Ce^{4+} kann also $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ freiwillig aufoxidieren. Das soll allerdings erst stattfinden, wenn kein Analyt $X_{\text{reduziert}}$ mehr vorliegt.

Deshalb muss der Analyt ein kleineres Redoxpotential besitzen, also $U(X_{\text{reduziert}}/X_{\text{oxidiert}}) < 1,06 \text{ V}$. Besäße es ein größeres (z.B. $U = 1,1$), so würde Ce^{4+} bevorzugt der Redoxindikator oxidieren, denn es findet immer zuerst die Redoxreaktion statt, mit dem größten Potentialunterschied („größte Triebkraft der Reaktion“)

2.

Zu verbrauchende Stoffmenge Thiosulfat:

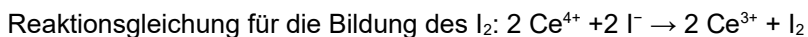
$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{Lsg}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,002 \text{ mol}$$

Stoffmenge $n(\text{I}_2)$ die vorhanden sein muss:



Wegen dem 2:1-Stoffmengenverhältnis: $n(\text{I}_2) = 0,002 \text{ mol} : 1 = 0,001 \text{ mol}$

Stoffmenge $n(\text{Ce}^{4+})$ die hierfür erforderlich ist:



Aus dem 2:1-Koeffizientenverhältnis folgt: Es muss die doppelte Stoffmenge Ce^{4+} eingesetzt werden:

$$n(\text{Ce}^{4+}) = 0,001 \text{ mol} \cdot 2 = 0,002 \text{ mol}$$

Einzusetzendes Volumen an Ce^{4+} -Lsg:

$$V(\text{Lsg}) = \frac{n(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{4+})} = \frac{0,002 \text{ mol}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,02 \text{ L}$$

Schlussfolgerung: $n(\text{Ce}^{4+}) = 0,5 \cdot n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$. Jedes Ce^{4+} -Ion verbraucht bei der Titration ein Thiosulfat-Ion. Die Stoffmenge an vorgelegtem Ce^{4+} entspricht der Stoffmenge der bei der Titration verbrauchten $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Einzusetzende Masse KI:



Aus dem 1:1-Koeffizientenverhältnis folgt: Für die Bildung von $0,001 \text{ mol } \text{I}_2$ müssen $0,002 \text{ mol KI}$ eingewogen werden.

$$m(\text{KI}) = n(\text{KI}) \cdot M(\text{KI}) = 0,002 \text{ mol} \cdot 166,003 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,332 \text{ g}$$

Berücksichtigung des Überschusses (dreifache Stoffmenge):

$$m(\text{KI}) = 3 \cdot 0,332 \text{ g} \approx \underline{1,0 \text{ g}}$$

Nr. 3

a) Aus dem Reaktionsschema ist zu entnehmen: Pro Paracetamol-Molekül werden zwei Ce^{4+} -Ionen verbraucht bzw.
 $n(\text{Paracetamol}) = 0,5 \cdot n(Ce^{4+})$

In 1 mL Maßlösung: $n(Ce^{4+}) = c(Ce^{4+}) \cdot V(\text{Lsg}) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,001 \text{ L} = 0,0001 \text{ mol}$

$\Rightarrow n(\text{Paracetamol}) = 0,00005 \text{ mol}$

$M(\text{Paracetamol}) = n(\text{Paracetamol}) \cdot M(\text{Paracetamol}) = 0,00005 \text{ mol} \cdot 151,16 \text{ g/mol} = 7,558 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

Ein mL Ce^{4+} -Verbrauch entspricht einer Masse von 7,56 mg Paracetamol.

Volumenkorrektur durch Titer t: $V = 13,2 \text{ mL} \cdot 0,9831 \approx 12,98 \text{ mL}$

1 mL \square 7,56 mg (vgl. Aufgabe a)

12,98 mL \square x $\Rightarrow x = 98,1 \text{ mg}$

Wegen Aliquotierung: $m(\text{Paracetamol}) = 200 \text{ mL}/40 \text{ mL} \cdot 5 = 490,5 \text{ mg}$

$w(\text{Paracetamol}) = 490,5 \text{ mg}/500 \text{ g} = 0,981 \text{ (98,1\%)}$

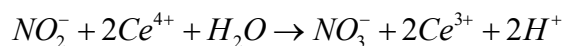
Nr. 4

a) Bei der Inverstitration wird ein bestimmtes Volumen Maßlösung vorgelegt und mit der Bürette Probelösung zugegeben. Häufig lässt man dabei die Bürettenspitze knapp in die Flüssigkeit tauchen. Gründe:

* Zu jedem Zeitpunkt bis zum Erreichte des ÄP liegt ein Überschuss an Ce^{4+} vor. Die hohe Ce^{4+} -Konzentration verhindert die Bildung von NO_2 (N: +IV) anstelle von NO_3^- (N: +V).

* Nitrit kann durch Luftsauerstoff z.T. in Nitrat oxidiert werden, und ist in der Bürette während der Titration besser vor diesem geschützt.

b)

Reaktionsgleichung**Berechnung der eingesetzten Stoffmenge an Ce^{4+} und der damit reagierenden Stoffmenge NO_2^- :**

$$n(Ce^{4+}) = c(Ce^{4+}) \cdot V(\text{Lsg}) \cdot t = 0,00204 \text{ mol}$$

Aus dem Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung folgt:

$$n(NO_2^-) = 0,00204 \text{ mol} : 2 = 0,00102 \text{ mol.}$$

Konzentration an Nitrit in der Probelösung:

$$c(NO_2^-) = c(NaNO_2) = \frac{\beta(NaNO_2)}{M(NaNO_2)} = \frac{3,2 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{68,995 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,04638 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Verbrauch an Probelösung bei der Titration:

$$V(\text{Probelsg}) = \frac{n(NO_2^-)}{c(NO_2^-)} = \frac{0,00102 \text{ mol}}{0,04638 \text{ L}} = 0,0220 \text{ L} \cong 22,0 \text{ mL}$$